

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 197 11 829 C 1

21 Aktenzeichen: 197 11 829.1-45  
22 Anmeldetag: 21. 3. 97  
23 Offenlegungstag: -  
24 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 3. 9. 98

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 04 B 35/80  
C 04 B 35/84  
C 04 B 35/00  
C 04 B 38/06  
C 09 K 3/14  
F 16 D 69/02  
// C08J 5/14

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,  
DE

74 Vertreter:

Witte, Weller, Gahlert, Otten & Steil, 70178 Stuttgart

72 Erfinder:

Haug, Tilmann, Dr., 88690 Uhltingen-Mühlhofen,  
DE; Kienzle, Andreas, Dr., 70619 Stuttgart, DE;  
Weißkopf, Karl, Dr., 53123 Bonn, DE; Stöver, Heike,  
01217 Dresden, DE; Schwarz, Christian, 91052  
Erlangen, DE; Dietrich, Gerd, 88483 Burgrieden, DE;  
Gadow, Rainer, Prof. Dr., 84544 Aschau, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 44 38 455 C1  
DE 39 33 039 A1

54 Verfahren zur Herstellung einer faserverstärkten Verbundkeramik

57 Es wird eine faserverstärkte Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern, insbesondere auf der Basis von Si/C/B/N, die mit einer Matrix auf Si-Basis reaktionsgebunden sind, angegeben, die hergestellt wird, indem Faserstoffbündel aus Si/C/B/N-Fasern mit einem zur Pyrolyse geeigneten Bindemittel imprägniert und das Bindemittel verfestigt wird, ggf. die Faserstoffbündel anschließend mit einer zur Pyrolyse geeigneten Silizierungsschutzschicht, wie etwa Phenolharz oder Polycarbosilan, konditioniert werden, anschließend eine Mischung aus Faserstoffbündeln, Füllmitteln, wie etwa SiC und Kohlenstoff in Form von Graphit oder Ruß, und Bindemitteln hergestellt wird, die Mischung zur Herstellung eines Grünlings verpreßt wird, anschließend unter Vakuum oder Schutzgas zur Herstellung eines porösen Formkörpers pyrolysiert wird, der dann vorzugsweise unter Vakuum mit einer Siliziumschmelze infiltriert wird. So lassen sich in einer für eine Großserienproduktion geeigneten rationalen Weise faserverstärkte Verbundkeramiken herstellen, die deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber herkömmlichen Verbundkeramiken aufweisen und insbesondere zur Verwendung bei Hochleistungsbremssystemen geeignet sind (Fig. 1).



DE 197 11 829 C 1

DE 197 11 829 C 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer faserverstärkten Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern auf der Basis von Si, C, B, N, Al oder Verbindungen davon, die mit einer Matrix aus Silizium oder einer Siliziumlegierung reaktionsgebunden sind.

Ein derartiges Verfahren ist aus der DE 44 38 455 A1 bekannt.

Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff (C-C, auch bezeichnet als CFRC oder im deutschen Sprachgebrauch als CFC) gehört zu den seit langem erfolgreich eingeführten Verbundkeramikwerkstoffen.

Jüngst entwickelte Hochleistungsbremssysteme auf Basis von CFC-Bremsscheiben mit speziell entwickelten Reibbelägen, die etwa im automobilen Rennsport eingesetzt werden, können jedoch nur mit zahlreichen Imprägnier- bzw. Carbonisierungs- und Graphitierungszyklen hergestellt werden, so daß es sich um ein äußerst zeit-, energie- und kostenintensives Herstellungsverfahren handelt, wobei der Fertigungsprozeß mehrere Wochen oder Monate dauern kann. Darüber hinaus bieten CFC-Bremsscheiben für den Einsatz in normal belasteten Serienfahrzeugen unter Einfluß von Feuchtigkeit und Betriebsbedingungen bei tiefen Temperaturen völlig unzureichende Bremseigenschaften. Dies äußert sich unter anderem in einem ausgeprägt unstetigen Verhalten der Reibwerte in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur und der Oberflächenbelegung, was eine Regelung, wie bisher bei 4-Kanal-ABS-Systemen üblich, außerordentlich erschwert oder gar unmöglich macht. Vor diesem Hintergrund wird versucht, verbesserte faserverstärkte Verbundkeramikwerkstoffe zu entwickeln, die bspw. als Bremsscheiben für Hochleistungsbremssysteme bei Kraftfahrzeugen oder bei Schienenfahrzeugen verwendet werden können. Darüber hinaus sind derartige faserverstärkte Verbundkeramikwerkstoffe auch für zahlreiche andere Anwendungen von Interesse, wie etwa als Turbinenwerkstoffe oder als Gleitlagerwerkstoffe.

Zwar ist siliziuminfiltriertes reaktionsgebundenes Siliziumcarbid (SiSiC) mit Siliziummassenanteilen (freies Silizium) zwischen 2% und 15% seit den 60er Jahren bekannt und für mancherlei Anwendungen im Bereich der Wärmetechnik auch marktgängig eingeführt.

Jedoch ist auch die Herstellung von SiSiC-Werkstoffen sehr aufwendig und teuer.

Aus der eingangs genannten DE 44 38 455 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer faserverstärkten C-SiC-Verbundkeramik bekannt, bei dem der Grünling aus harzgetränkten Geweben gebildet wird. Nachteilig daran ist, daß mit derartigen, nicht ganz billigen Vorprodukten nur sehr umständlich und mit viel Verschnittabfällen komplizierte Strukturen aufgebaut bzw. dargestellt werden können. Dadurch ist das bekannte Verfahren nicht für einen serienmäßigen Einsatz bei der Produktion von Großserienbauteilen, wie etwa Bremsscheiben, geeignet. Der laminierte Struktur Aufbau führt ferner zu einer starken Anisotropie des so hergestellten Körpers bezüglich verschiedener Eigenschaften, was sich insbesondere hinsichtlich der Wärmeabfuhr aus der Bremsscheibe nachteilig äußert. Darüber hinaus neigen derartige Bremsscheiben beim Verschleiß unter Umständen zum Delaminieren, was besonders gefährlich ist.

Aus der DE 39 33 039 A1 ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von oxidationsgeschützten CFC-Formkörpern bekannt, bei dem die aus dem bekannten Formgebungs- und Carbonisierungsverfahren erhaltenen CFC-Formkörper, also die Kohlenstofffaserverstärkte poröse C-C-Matrix durch eine chemische Gasphaseninfiltration (CVI/CVD) mittels pyrolytischem Kohlenstoff infiltriert und so jede C-Einzelfaser bzw. die Faserbündel mit einer dichten Kohlenstoff-

schuttschicht versiegelt wird.

Ein derartiges Verfahren ist infolge der aufwendigen chemischen Gasphaseninfiltration teuer und nicht für eine Großserienherstellung geeignet.

Die Aufgabe der Erfindung besteht demnach darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung einer faserverstärkten Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern zu schaffen, womit eine möglichst einfache und kostengünstige Herstellung von Großserienbauteilen wie etwa Bremsscheiben ermöglicht wird und verbesserte Eigenschaften erreicht werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung einer faserverstärkten Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern auf der Basis von Si, C, B, N oder Verbindungen davon, die mit einer Matrix aus Silizium oder einer Siliziumlegierung reaktionsgebunden sind, gelöst, das die folgenden Schritte umfaßt:

- Imprägnieren von Faserstoffbündeln mit einem pyrolysierbaren Bindemittel und Verfestigen des Bindemittels;
- Herstellen einer Mischung aus Faserstoffbündeln, Füllmitteln und Bindemitteln;
- Pressen der Mischung zur Herstellung eines Grünlings;
- Pyrolyse des Grünlings unter Vakuum oder Schutzgas zur Herstellung eines porösen Formkörpers;
- Infiltrieren des Formkörpers mit einer Siliziumschmelze.

Erfindungsgemäß wurde erkannt, daß sich durch die Verwendung von Kurzfaserbündeln zur Verstärkung des Verbundwerkstoffes eine erheblich vereinfachte Herstellung ergibt, da es möglich ist, die verschiedenen Einzelkomponenten vorzumischen und zu Grünlingen zu verpressen, die anschließend nur noch pyrolysiert und dann schmelzinfiltriert werden müssen. Somit wird ein erheblich vereinfachter Herstellungsprozeß ermöglicht, der für eine Großserienfertigung geeignet ist.

Dabei wurde ferner erkannt, daß sich die günstigen Eigenschaften, wie etwa quasi-duktilen Verhalten, die grundsätzlich durch die Faserverstärkung erreicht werden können, bei der Herstellung mittels Siliziumschmelzinfiltration nur dann tatsächlich erzielen lassen, wenn zur Faserverstärkung Faserstoffbündel verwendet werden, die durch geeignete Bindemittel zusammengehalten sind und gegen den aggressiven Angriff der Siliziumschmelze geschützt sind. Dies wird erfindungsgemäß durch das Imprägnieren von Faserstoffbündeln mit einem zur Pyrolyse geeigneten Bindemittel und anschließendes Verfestigen des Bindemittels erreicht. Durch diesen Imprägnierschritt wird ein sicherer Zusammenhang der Einzelfasern im Faserstoffbündel sowie eine ausreichende mechanische Stabilität der Faserstoffbündel gewährleistet, um bei der späteren Vermischung mit den übrigen Bestandteilen zur Herstellung des Grünlings eine mechanische Beschädigung der empfindlichen Einzelfilamente weitgehend zu verhindern.

Bei der fertigen Verbundkeramik äußert sich der Schutz der Faserstoffbündel gegen den Angriff der Siliziumschmelze darin, daß die Faserstoffbündel zumindest in ihrem Randbereich von einer Beschichtung aus Kohlenstoff umgeben sind, der ganz oder teilweise mit dem Matrixwerkstoff (d. h. mit Silizium oder mit Siliziumverbindungen) reagiert hat.

Insgesamt läßt sich so auf relativ einfache und kostengünstige Weise eine faserverstärkte Verbundkeramik herstellen, die deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber herkömmlichen Verbundkeramiken aufweist und insbesondere

auch zum Einsatz als Bremskörper bzw. Bremsscheibe bei Hochleistungsbremssystemen für Serien-Kraftfahrzeuge oder Schienenfahrzeuge geeignet ist.

Es versteht sich, daß der Begriff Siliziumschmelze nicht nur reine Siliziumschmelzen umfaßt, sondern auch technische Siliziumschmelzen, die die üblichen Verunreinigungen enthalten oder ggf. Zusätze von Legierungselementen enthalten.

Zur Faserverstärkung werden hierbei bevorzugt C-Fasern oder ggf. auch SiC-Fasern verwendet, obwohl auch die Verwendung von anderen hochwarmfesten Fasern auf der Basis von Si, C, B, N, Al oder Verbindungen hiervon, die zum Teil gerade entwickelt werden, grundsätzlich möglich ist und je nach den Eigenschaften der verwendeten Fasern ggf. sogar zu weiteren Vorteilen führt. Auch sind für besonders preiswerte Produkte Aluminiumoxidfasern denkbar.

In bevorzugter Weiterbildung der Erfindung werden die Faserstoffbündel durch Bündeln von Einzelfilamenten unter Zusatz von Schlichte hergestellt.

Die Bündelung mittels Schlichte geschieht in der Regel beim Hersteller der Faserstoffbündel unmittelbar nach der Erzeugung der Einzelfilamente durch Spinnöfen. Anschließend werden die Faserstoffbündel meist sogleich auf die gewünschte Länge abgetrennt ("gechoppt").

In weiter bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung werden die Faserstoffbündel nach dem Imprägnieren und Verfestigen des Bindemittels zusätzlich mit einer zur Pyrolyse geeigneten Silizierungsschutzschicht konditioniert.

Durch diese zusätzliche Beschichtung der Faserstoffbündel mit einer pyrolysierbaren Schutzschicht wird eine vorteilhafte zusätzliche Umhüllung der Faserstoffbündel an ihrer äußeren Begrenzung erreicht, wodurch einerseits die Gefahr einer mechanischen Beschädigung der Faserstoffbündel während des Misch- und Preßprozesses zur Herstellung des Grünlings verringert wird und andererseits ein weitgehender Erhalt der Einzelfilamente auch im fertigen Endprodukt gewährleistet wird, wobei der chemische Angriff der flüssigen Siliziumschmelze, der bei Verwendung von C-Fasern zur Reaktion zu SiC führt, durch die bei der Pyrolyse gebildete Schutzschicht aus Kohlenstoff oder ggf. Keramik weitgehend aufgefangen wird, so daß allenfalls wenige Einzelfilamente in den Randbereichen der Faserstoffbündel noch mit Silizium zur Bildung von Siliziumcarbid reagieren.

In weiter bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung werden die Faserstoffbündel mit einem kohlenstoffreichen Polymerwerkstoff konditioniert, der bei der Pyrolyse festen Kohlenstoff bildet, vorzugsweise mit einem Harz oder Harzgemisch aus der Gruppe der Phenolharze imprägniert. Hierdurch wird eine hochwirksame Silizierungsschutzschicht erzeugt.

Gemäß einer weiteren Ausführung der Erfindung erfolgt die Imprägnierung mit einem verdünnten oder gelösten Bindemittel, vorzugsweise in einer Misch- oder Röhreinrichtung, derart, daß nach einer Verdunstung oder Trocknung Faserstoffstäbchen gebildet werden, die nicht miteinander verklumpen, wobei jedoch der Faserverbund der einzelnen Faserstoffbündel erhalten bleibt.

Diese Maßnahme hat den Vorteil, daß die Faserstoffbündel auf einfache Weise zu Faserstoffstäbchen verarbeitet werden können, die nicht miteinander verklumpen, so daß eine Schüttfähigkeit erhalten bleibt, die für den späteren Mischprozeß von Vorteil und erheblicher technischer Bedeutung ist.

In weiter vorteilhafter Ausführung der Erfindung wird zur Imprägnierung ein beim Pyrolysieren festen Kohlenstoff bildendes Material, vorzugsweise Pech oder ein Thermoplast verwendet.

Insbesondere bei Kombination dieser Imprägnierung mit

einer anschließenden Konditionierung mit einem Harz oder dergleichen ergibt sich eine weiter verbesserte Schadenstoleranz der Verbundkeramik. Grundsätzlich ist jedoch auch zunächst die Imprägnierung etwa mit einem Harz und anschließende Konditionierung mit einem Pech möglich.

Gemäß einer weiteren Ausführung der Erfindung wird als Silizierungsschutzschicht ein beim Pyrolysieren Siliziumcarbid bildendes Material, vorzugsweise aus der Gruppe der siliziumorganischen Polymere, insbesondere Polycarbosilan verwendet.

Auch auf diese Weise läßt sich ein wirksamer Schutz der Faserstoffbündel gegen den Angriff der Siliziumschmelze während der Infiltration erreichen, da bereits bei der Pyrolyse gebildetes SiC eine weitere Reaktion der Fasern mit Silizium behindert.

Gemäß einer weiteren Alternative der Erfindung wird als Silizierungsschutzschicht ein beim Pyrolysieren keramisierendes Material auf der Basis Si-B-C-N, vorzugsweise aus der Gruppe der Silizium-Bor-organischen Polymere, insbesondere Polyborosilazane verwendet, wodurch sich gleichfalls ein verbesserter Schutz gegen den chemischen Angriff der Siliziumschmelze erreichen läßt.

In zusätzlicher Weiterbildung der Erfindung werden Faserbündel verwendet, die aus 1000 bis 14 000 Einzelfasern mit mittleren Durchmessern von etwa 5 bis 10 µm bestehen und eine Länge von etwa 1 bis 30 mm, vorzugsweise von etwa 3 bis 16 mm aufweisen.

Auf diese Weise können kommerziell erhältliche Rovings (z. B. sogenannte 12K-Verbunde) verwendet werden, was eine kostengünstige Herstellung erleichtert.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung werden etwa 20 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise etwa 30 bis 40 Vol.-% Faserstoffbündel zur Herstellung der Mischung verwendet.

Es hat sich gezeigt, daß mit einem derartigen Volumenverhältnis eine weitgehende Optimierung der mechanischen und thermischen Eigenschaften erreicht werden kann.

In weiter vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung werden der Mischung zur Herstellung des Grünlings kohlenstoffhaltige Füllmittel, vorzugsweise Ruß oder Graphit zugesetzt.

Durch derartige Füllmittel wird der Zusammenhalt bei der Herstellung bzw. anschließenden Pyrolyse des Grünlings unterstützt, die Pyrolyse beschleunigt und Bauteilvolumenveränderungen beim Pyrolysieren herabgesetzt.

In weiter vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung werden der Mischung zur Herstellung des Grünlings oder den zum Imprägnieren oder Konditionieren der Faserstoffbündel verwendeten Materialien Füllmittel in Form von Silizium, von Carbiden, Nitriden oder Boriden von Refraktär-Metallen, vorzugsweise Siliziumcarbid, Titancarbid oder Titanborid in Pulverform zugemischt.

Durch den Zusatz von derartigen harten Füllstoffen wird die Verschleißfestigkeit der Verbundkeramik verbessert.

Die Mischung der Einzelkomponenten wird in einem Knetor oder Mischer unter Zugabe von thermisch aushärtbaren Bindemitteln aufbereitet, anschließend in einer Form gepreßt und zu einem Grünling ausgehärtet.

Hierbei läßt sich der Grünling vor oder nach der Pyrolyse mechanisch auf eine gewünschte Paßform nacharbeiten, bevor die Infiltrierung mit einer Siliziumschmelze erfolgt.

Auf diese Weise läßt sich der Nachbearbeitungsaufwand deutlich reduzieren, da die Grünlinge eine nur geringe Abrasionsbeständigkeit aufweisen und somit selbst nach der Pyrolyse mit geringem Bearbeitungsaufwand nachgearbeitet werden können.

In weiter vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung wird die Mischung durch Wahl der beteiligten Stoffe und ihre Anteile so eingestellt, daß der bei der Pyrolyse des Grünlings

gebildete Formkörper eine Porosität von etwa 20 bis 50% aufweist.

Da sich die Porosität durch die Wahl der Zuschlagstoffe und deren Menge leicht beeinflussen läßt, läßt sich so ein optimales Volumenverhältnis zwischen dem schmelzinfiltrierten Metall und den übrigen Komponenten des Verbundwerkstoffes, den Faserstoffbündeln, den Füllstoffen und C-Precursoren einstellen, um optimierte mechanische und thermische Eigenschaften zu erreichen.

In weiter bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung werden vorzugsweise anstelle der Thermoplasten oder Duromere der Mischung Bindemittel zugesetzt, die eine günstige Pyrolysekinetik besitzen, wie etwa PVA oder Methylcellulose, wodurch eine Kombination von Pyrolyse und Silizierung erleichtert wird.

Durch eine Beschleunigung des Pyrolyseschrittes kann so dieser mit der Schmelzinfiltration kombiniert werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit deutlich gesteigert wird.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele unter Bezugnahme auf die Zeichnung. Es zeigen:

Fig. 1 eine Fertigungsabfolge (von links nach rechts), eines gepreßten Grünlings als CFK-Körper, sowie einer grünbearbeiteten und endbearbeiteten Bremsscheibe aus C/Si-SiC;

Fig. 2 ein lichtmikroskopisches Schliffbild der Matrix eines hergestellten Verbundkörpers nach Pyrolyse und Schmelzinfiltration mit flüssigem Silizium in 200-facher Vergrößerung;

Fig. 3 einen Querschliff durch erhaltene Faserstoffbündel nach der Schmelzinfiltration, wobei zu erkennen ist, daß die Faserstoffbündel durch die Doppelbeschichtung praktisch vollständig erhalten bleiben und

Fig. 4 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme Faser-Matrix-Grenzfläche, aus der zu ersehen ist, daß der Verbundkörper durch den Faser-Pull-Out-Effekt quasi-duktil eingestellt ist.

In Fig. 1 ist ein erstes Ausführungsbeispiel zur Herstellung einer Bremsscheibe dargestellt, wobei links ein beim Pressen mit erhöhter Temperatur von etwa 150°C hergestellter formstabiler CFK-Rohling gezeigt ist, der anschließend gebohrt und pyrolysiert wurde (Mitte), nach der Pyrolyse nochmals nachgearbeitet wurde (Bild rechts) und erst danach mit einer technischen Siliziumschmelze infiltriert wurde.

Das nach der Schmelzinfiltration erhaltene Gefüge ist aus Fig. 2 zu ersehen.

#### Beispiel 1

Kohlenstofffaserbündel von 3 mm Länge und undefinierter Bündelstärke wurden durch Tränken der Faserstoffbündel mit einer Pechlösung imprägniert und anschließend getrocknet. Danach erfolgte eine Konditionierung durch Tränken in einer Phenolharzlösung und anschließendes Trocknen. Die so beschichteten Fasern bildeten die Grundlage für die Herstellung einer Preßmasse, die unter Zugabe von Kohlenstoffpulver und Phenolharz in einem Mischknetzer aufbereitet wurde. Während der Knetung wurde kontinuierlich eine Mischung von TiC und B<sub>4</sub>C in Pulverform zugegeben, mit einer mittleren Partikelgröße D<sub>50</sub> von 3 µm bzw. D<sub>50</sub> von 5,5 µm. Beim Pressen der so aufbereiteten Masse wurde eine endformnahe Preßmatrize verwendet, in der die Masse bei einer Temperatur von mindestens 150°C zu formstabilen CFK-Scheiben ausgehärtet wurden. Darauf erfolgte eine Pyrolyse bei etwa 800°C in einem Pyrolyseofen unter Schutzgas.

Eine eventuell nötige Endformbearbeitung ist in diesem Stadium sehr einfach und kostengünstig mit herkömmlichen Verfahren, wie etwa Drehen, möglich (vgl. Fig. 1).

Nach dieser Nachbearbeitung wurde das Material bei einer Temperatur oberhalb der Si-Schmelztemperatur, bei etwa 1600°C, unter Vakuum mit einer flüssigen Siliziumschmelze infiltriert.

Anschließend erfolgte eine Abkühlung auf Raumtemperatur.

Wie sich aus dem Schliffbild durch einzelne Kohlenstofffaserbündel gemäß Fig. 3 ergibt, werden die Kohlenstofffaserbündel während des gesamten Herstellungsprozesses praktisch vollständig erhalten und an ihrem Rand durch die zweifach aufgetragene Beschichtung mit dem Phenolharz und dem Pech ausreichend gegen einen reaktiven Angriff durch die Siliziumschmelze geschützt.

Aus der REM-Aufnahme gemäß Fig. 4 einer Faser-Matrix-Grenzfläche ist zu ersehen, daß der hergestellte Verbundkörper durch den Faser-Pull-Out-Effekt quasi-duktil eingestellt wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer faserverstärkten Verbundkeramik mit hochwarmfesten Fasern auf der Basis Si, C, B, N, Al oder Verbindungen davon, die mit einer Matrix aus Silizium oder einer Siliziumlegierung reaktionsgebunden sind, umfassend die Schritte:

- Imprägnieren von Faserstoffbündeln mit einem pyrolysierbaren Bindemittel und Verfestigen des Bindemittels;
- Herstellen einer Mischung aus Faserstoffbündeln, Füllmitteln und Bindemitteln;
- Pressen der Mischung zur Herstellung eines Grünlings;
- Pyrolyse des Grünlings unter Vakuum oder Schutzgas zur Herstellung eines porösen Formkörpers;
- Infiltrieren des Formkörpers mit einer Siliziumschmelze.

2. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Fasern C-Fasern oder SiC-Fasern verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Faserstoffbündel durch Bündeln von Einzelfilamenten unter Zusatz von Schlichte hergestellt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei dem die Faserstoffbündel nach der Imprägnierung zusätzlich durch Beschichten mit einer pyrolysierbaren Silizierungsschutzschicht konditioniert werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem zur Imprägnierung ein beim Pyrolysieren festen Kohlenstoff bildendes Material, vorzugsweise ein Pech verwendet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, bei dem die Faserstoffbündel mit einem kohlenstoffreichen Polymerwerkstoff als Silizierungsschutzschicht konditioniert werden, der bei der Pyrolyse Kohlenstoff bildet, vorzugsweise mit einem Harz oder Harzgemisch aus der Gruppe der Phenolharze konditioniert werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem als Silizierungsschutzschicht ein beim Pyrolysieren Siliziumkarbid bildendes Material, aus der Gruppe der Silizium-organischen Polymere, insbesondere Polycarbosilan verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem als Silizierungsschutzschicht ein beim Pyrolysieren keramisierendes Material auf der Basis von Si-B-

C-N, aus der Gruppe der Silizium-Bor-organischen Polymere, insbesondere Polyborosilazane verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Imprägnierung mit einem Bindemittel, vorzugsweise in einer Misch- oder Rührereinrichtung, derart durchgeführt wird, daß bei einer Verdunstung oder Trocknung Faserstoffstäbchen gebildet werden, die nicht miteinander verklumpen, wobei jedoch der Faserverbund der einzelnen Faserstoffbündel erhalten bleibt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Faserbündel verwendet werden, die aus etwa 1000 bis 14000 Einzelfasern mit mittleren Durchmessern von etwa 5 bis 10 µm bestehen.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Faserbündel verwendet werden, die eine Länge von etwa 1 bis 30 mm, vorzugsweise von etwa 3 bis 16 mm aufweisen.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem etwa 20 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise etwa 30 bis 40 Vol.-% Faserstoffbündel zur Herstellung der Mischung verwendet werden.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Mischung zur Herstellung des Grünlings kohlenstoffhaltige Füllmittel, vorzugsweise Ruß oder Graphit zugesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Mischung zur Herstellung des Grünlings oder den zum Imprägnieren oder Konditionieren der Faserstoffbündel verwendeten Materialien Füllmittel in Form von Silizium, von Karbiden, Nitriden oder Boriden von Refraktär-Metallen, vorzugsweise Siliziumkarbid, Titankarbid oder Titanborid in Pulverform zugemischt werden.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Mischung in einem Knetter oder Mischer unter Zugabe von thermisch aushärtbaren Bindemitteln aufbereitet und anschließend in einer Form gepreßt und zu einem Grünling ausgehärtet wird.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Grünling vor oder nach der Pyrolyse mechanisch auf eine gewünschte Paßform nachgearbeitet wird, bevor die Infiltrierung mit einer Siliziumschmelze erfolgt.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Mischung durch Wahl der beteiligten Stoffe und ihrer Anteile so eingestellt wird, daß der bei der Pyrolyse des Grünlings gebildete Formkörper eine Porosität von etwa 20 bis 50% aufweist.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Mischung Bindemittel, vorzugsweise PVA oder Methylcellulose, zugesetzt werden, die eine günstige Pyrolysekinetik besitzen, um somit eine kombinierte Pyrolyse und Silizierung zu fördern.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

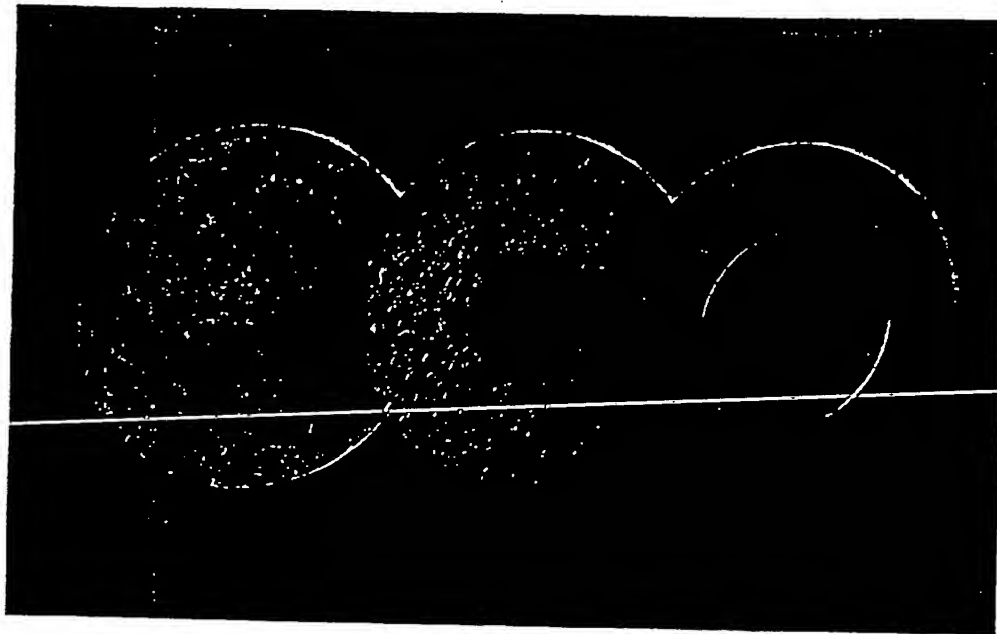


Fig. 1



Fig. 2





Fig. 3

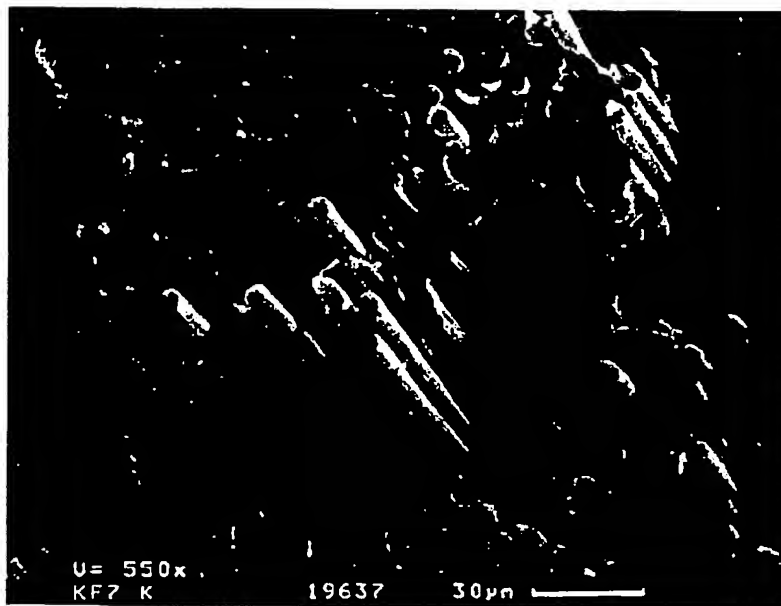


Fig. 4